

ETHYLENIC POLYMER

Patent number: JP11106432
 Publication date: 1999-04-20
 Inventor: MIYAMOTO AKIRA
 Applicant: ASAHI CHEM IND CO LTD
 Classification:
 - international: C08F210/02; C08F2/02; C08F4/658
 - european:
 Application number: JP19970289225 19971007
 Priority number(s):

Abstract of JP11106432

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject polymer having mechanical characteristics and processability at high levels and useful as a material for extrusion molding or the like by copolymerizing ethylene with an α -olefin in the presence of a specific catalyst.

SOLUTION: This polymer is obtained by copolymerizing ethylene with a 3-20C α -olefin in the presence of a carried geometric constraint type single site catalyst. The polymer has the following characteristics: (1) a density of 0.910-0.975 g/cm³, (2) a melt flow rate value of 0.0001-1000 g/10 min, (3) a Mw/Mn value of inequality I determined by the measurement of GPC, (4) a melt flow rate ratio of 16-35, (5) a relation of inequality II (Y is an elution amount per the whole integrated elution amount ranging from the maximum elution fractionation component amount temperature to an elution temperature lower by 10 deg.C than the maximum temperature), (6) a relation of equation III [Ti is an elution temperature; Mmax (Ti) is the maximum mol.wt. determined by the gel permeation chromatography measurement of an elution component in Ti; -0.5<A<0; C is a constant number], (7) a relation of inequality IV (MT is melt tension).

$$1. 25 \times \log (Mw) - 2. 5 \leq Mw/Mn \leq 3. 0 \times \log (Mw) - 8. 0$$

I

$$Y < 2 \times \log (MFR) + 16$$

II

$$\log (M_{\max} (T_i)) = A \times T_i + C$$

III

$$\log (MT) > -0. 65 \times \log (MFR) + 0. 301$$

IV

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-106432

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月20日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 8 F 210/02

C 0 8 F 210/02

2/02

2/02

4/658

4/658

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 15 頁)

(21) 出願番号

特願平9-289225

(22) 出願日

平成9年(1997)10月7日

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 宮本 朗

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 清水 猛 (外3名)

(54) 【発明の名称】 エチレン系重合体

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 機械的特性と加工性が従来のエチレン系重合体に比べて更に高レベルでバランスされたエチレン系重合体を提供する。

【解決手段】 (1) 密度、(2) メルトフローレート値 (MFR)、(3) GPC による Mw/Mn 比、(4) メルトフローレート比 (MIR)、(5) 溶出量 Y、(6) 溶出温度 (Ti/℃) と該溶出温度における溶出成分の GPC 極大分子量、(7) メルトテンション (MT/g) が所定条件を満たす、エチレンと C₃~20 α-オレフィンとの共重合体であるエチレン系重合体、及び、担持型幾何拘束型シングルサイト触媒を用いてベッセル型スラリー重合法により重合され、かつ一つの反応器内部における重合スラリー平均滞留時間が1時間以上8時間以下である重合方法により得られる前記エチレン系重合体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレンと炭素原子数が3～20の α -オレフィンとの共重合体であって、(1)密度が 0.910 g/cm^3 以上 0.975 g/cm^3 以下であり、(2)メルトフローレート値(MFR、荷重2.16k

$$1.25 \times 10 \log(M_w) - 2.5 \leq M_w/M_n \leq 3.0 \times 10 \log(M_w) - 8 \quad (式1)$$

(4)メルトフローレート比(MIR)が16以上35以下であり、(5)昇温溶出分別とゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーとのクロス分別によって求められる分子量-溶出温度-溶出量の相関において、溶出分別成分量が最大(極大)の溶出温度($T_{max}/^\circ\text{C}$)から 10°C 低い溶出温度[($T_{max}-10$) $^\circ\text{C}$]未満までの全積算溶出量に対する溶出量Y(単位:wt%)とメルトフローレート値(MFR、荷重2.16kg、温度 190°C 条件)が次の一般式(式2)の関係を満た

$$\log(M_{max}(T_i)) = A \times T_i + C \quad (式3)$$

【ただし、(式3)においてA及びCは定数】において、定数Aが次の関係式(式4)を満たし、
 $-0.5 \leq A < 0 \quad (式4)$

$$\log(MT) > -0.65 \times 10 \log(MFR) + 0.301 \quad (式5)$$

ことを特徴とするエチレン系重合体。

【請求項2】 担持型幾何拘束型シングルサイト触媒を用いてベッセル型スラリー重合法により重合され、かつ一つの反応器内部における重合スラリー平均滞留時間が1時間以上8時間以下である重合方法により得られることを特徴とする請求項1記載のエチレン系重合体。

【請求項3】 α -オレフィンが、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンのいずれかであることを特徴とする請求項1、又は2記載のエチレン系重合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、機械的特性に優れたエチレン系共重合体に関する。更に詳しくは、機械的特性に優れ、かつ成形加工性にも優れたエチレン系重合体に関する。

【0002】

【従来の技術】エチレン系重合体は、剛性、耐衝撃性、ESCR、伸び特性、耐久性等の機械的性質に優れ、また、耐薬品性や電気的特性にも優れているため、射出成形品、フィルム、パイプ、ブロー容器など多岐な分野で使用されている。エチレン系重合体の機械的性質や成形加工特性は分子構造や分子量や分子量分布などのデザインによってある程度制御が可能であるが、しかしながら、機械的物性と成形加工性は相反する場合が多い。特公平4-12283号公報等で公知となったいわゆるメタロセン系触媒により得られるエチレン・ α -オレフィン共重合体は分子量分布及び組成分布(モノマー分布)が極めてシャープな特徴を有する。かかるメタロセ

ン、温度 190°C 条件)が 0.0001 g/10min 以上 1.000 g/10min 以下であり、(3)GPC測定によって求められる M_w/M_n 値が次の一般式(式1)の関係を満たし、

$$Y < 7 \times 10 \log(MFR) + 15 \quad (式2)$$

(6)昇温溶出分別とゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーとのクロス分別によって求められる分子量-溶出温度-溶出量の相関において、一般式(式3)で表現される溶出温度($T_i/^\circ\text{C}$)と該溶出温度における溶出成分のゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー測定から求められる極大分子量($M_{max}(T_i)$)の最小二乗法近似直線関係式、

(7)メルトテンション(MT/g)とメルトフローレート(MFR)とが次の関係式(式5)を満たす

ン触媒系によるエチレン系重合体は、耐衝撃性やフィルムとした場合の引き裂き強度などは向上するが、反面、成形加工性は一般に低下する。このため、メタロセン触媒系による重合体においては成形加工性の低下を補うために分子構造中に長鎖分岐構造を導入する方法が開示されているが、長鎖分岐構造の導入は機械的性質を低下させてしまう。

【0003】成形加工性を維持、向上する上では分子量分布が広いエチレン系重合体が有利である。また、分子量分布が広いエチレン系重合体は分子量分布が狭いそれに比べて、同一のMFRを有するエチレン系重合体同士で比較した場合、高分子量成分を多く含む(すなわち重量平均分子量が大きい)ので、ESCR等の長期耐久性に関する性質は一般に優れている。従来のチーグラ-ナッタ型触媒によるエチレン系重合体は比較的分子量分布が広いので成形加工性の維持やESCR特性には比較的好都合である。

【0004】しかしながら、チーグラ-ナッタ型触媒によるエチレン系重合体は、一般に、低分子量側の成分に多くのモノマーが導入されやすい傾向があり、このような重合体では耐衝撃性等の機械的性質が十分に向上せず、また低分子量ベータ成分を多く含む等の問題がある。エチレン系重合体の分子構造的観点からみれば高分子量側の成分により多くのモノマーを導入することが耐衝撃性やESCR等の機械的性質を向上させる上で有利であると考えられる。また、成形加工性を維持する上では分子量分布は適度に広い方が望ましい。従って、このような分子構造上の特徴を有するエチレン系重合体得られれば、機械的特性と成形加工性を高度にバランス

させた材料とすることができ、その工業的価値は極めて大きい。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、機械的特性と加工性が従来のエチレン系重合体に比べて更に高レベルでバランスされたエチレン系重合体を提供することを目的とする。このようなエチレン系重合体は単独、またはブレンド材料として、押し出し成形用材料、ブロー成形用材料、フィルム成形用材料、射出成形用材料等の幅広い用途で好ましく利用できる。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、ある特定の触媒系及び重合条件により、分子量分布が適度に広く、組

$$1.25 \times 10 \log(M_w) - 2.5 \leq M_w/M_n \leq 3.0 \times 10 \log(M_w) - 8.0 \quad (\text{式1})$$

(4) メルトフローレート比(MFR)が16以上35以下であり、(5)昇温溶出分別とゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーとのクロス分別によって求められる分子量-溶出温度-溶出量の相関において、溶出分別成分量が最大(極大)の溶出温度($T_{\max}/^{\circ}\text{C}$)から 10°C 低い溶出温度[($T_{\max}-10$) $^{\circ}\text{C}$]未満までの全積算溶出量に対する溶出量Y(単位:wt%)とメルトフローレート値(MFR、荷重2.16kg、温度190 $^{\circ}\text{C}$ 条件)が次の一般式(式2)の関係を満た

$$\log(M_{\max}(T_i)) = A \times T_i + C \quad (\text{式3})$$

(ただし、(式3)においてA及びCは定数)において、定数Aが次の関係式(式4)を満たし、
 $-0.5 \leq A < 0$ (式4)

$$\log(MT) > -0.65 \times 10 \log(MFR) + 0.301 \quad (\text{式5})$$

ことを特徴とするエチレン系重合体であり、本発明のエチレン系重合体は担持型幾何拘束型シングルサイト触媒を用いたベッセル型スラリー重合法により得ることができる。

【0008】以下に、本発明を詳細に説明する。本発明のエチレン系重合体は、エチレンと炭素原子数が3~20の α -オレフィンとのランダム共重合体である。ここで、炭素数が3~20の α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン等が挙げられ、これらの内の1種あるいは2種以上の組み合わせとして使用される。これらのうち、好ましいのは1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンであり、特に高分子量側の成分により多くのモノマーが導入された特異的な分子構造を有するエチレン系重合体を得るためには、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンが更に好ましい。

【0009】本発明のエチレン系重合体における α -オレフィン含量は0.05~2.0mol%であり、好ま

成分分布が狭く、さらに高分子量側の成分により多くのモノマーが導入された特異的な分子構造を有するエチレン系重合体を得られることを見出したことによりなされたものであり、本発明により前述の課題を達成することが可能となった。

【0007】すなわち本発明は、エチレンと炭素原子数が3~20の α -オレフィンとの共重合体であって、

(1)密度が0.910g/cm³以上0.975g/cm³以下であり、(2)メルトフローレート値(MFR、荷重2.16kg、温度190 $^{\circ}\text{C}$ 条件)が0.001g/10min以上1.000g/10min以下であり、(3)GPC測定によって求められる M_w/M_n 値が次の一般式(式1)の関係を満たし、

$$Y < 7 \times 10 \log(MFR) + 15 \quad (\text{式2})$$

(6)昇温溶出分別とゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーとのクロス分別によって求められる分子量-溶出温度-溶出量の相関において、一般式(式3)で表現される溶出温度($T_i/^{\circ}\text{C}$)と該溶出温度における溶出成分のゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー測定から求められる極大分子量($M_{\max}(T_i)$)の最小二乗法近似直線関係式、

(7)メルトテンション(MT/g)とメルトフローレート(MFR)とが次の関係式(式5)を満たす

しくは0.1~1.5mol%の範囲である。ここで、 α -オレフィン含量とはエチレン以外の α -オレフィンの総含量のことである。 α -オレフィンが2.0mol%を越える場合は得られる組成物はゲルの発生により機械的物性が低下する。 α -オレフィン含量(単位:mol%)は、日本電子データム(株)社製、商品名 α -400型を用いて通常10mm ϕ の試料管中で約30mgの共重合体を0.5mlのオルトジクロロベンゼン/d6-ベンゼン=1/4~1/5の混合溶媒に均一に溶解させた試料の¹³C-NMRスペクトルを測定温度135 $^{\circ}\text{C}$ で測定される。

【0010】本発明のエチレン系重合体の密度は、0.910g/cm³以上0.975g/cm³以下である。密度が0.910g/cm³未満の場合は、スラリー重合法によりエチレン系重合体を得るのが困難であり、一方、密度が0.975g/cm³以上の場合は実質的にエチレン単独重合体となりESCRが不十分となる。本発明ではエチレン系重合体の密度は0.915g/cm³以上0.970g/cm³以下が好ましく、さらに好ましくは0.920g/cm³以上0.965g/cm³以下、特に好ましくは0.925g/cm³以

上0.960g/cm³以下である。尚、本明細書中で示す密度はすべてエチレン系重合体（または組成物）を窒素下で120℃で1時間処理し、1時間かけて室温（約23℃）まで徐冷した後に、密度勾配管により測定される。

【0011】本発明のエチレン系重合体のMFR値（2.16kg荷重、190℃）は、0.0001g/min以上1.000g/10min未満である。MFRが1.000g/10minを越える場合は、単独では押し出し成形用材料、ブロー成形用材料、フィルム成形用材料、射出成形用材料等として用いることができず、またブレンド用材料として用いる場合においても分子量が小さすぎて成形加工時に発煙が生じたり、ブリード成分となったりして好ましくない。一方、0.000

$$1.25 \times \log(Mw) - 2.5 \leq Mw/Mn \leq 3.0 \times \log(Mw) - 8.0 \quad (\text{式1})$$

Mw/Mn値が（式1）の範囲より小さいと、成形加工性とESCR性能が低下するので好ましくなく、一方、Mw/Mn値が（式1）の範囲を越えて大きくなる場合は耐衝撃性が低下する。エチレン系重合体のMw/Mn値の好ましい範囲は3以上8以下であり、さらに好ましくは3.2以上7以下、特に好ましくは3.5以上6.5以下である。すなわち、本発明のエチレン系重合体では適度に広い分子量分布を有することが重要である。

【0013】このような分子量分布特性を有する本発明のエチレン系重合体は、後述する担持型の幾何拘束型シングルサイト触媒を用いた（ベッセル型）スラリー重合法により製造することができる。該方法で得られたエチレン系重合体は、通常、Mw/Mn値が上記一般式（式1）の範囲にあり、興味有ることに、Mw/Mn値に分子量依存性があり、分子量の増大に伴ってMw/Mn値が増大する特徴を有する。更に、該触媒系を用いてスラリー重合法で得られるエチレン系重合体のMw/Mn値は反応器内部における重合スラリーの平均滞留時間と重合圧力により変化し、平均滞留時間の増大と共にMw/Mn値は若干増大し、また、重合圧力の低下と共にMw/Mn値は増大する。ここで、重合スラリーの反応器内部における平均滞留時間とは反応器内部の総スラリー液量を単位時間に反応器内を通過するスラリー液量で除した値で定義される。また、重合圧力とは反応器内部の総圧力（単位：kg/cm²、ゲージ圧）である。

【0014】担持型の幾何拘束型シングルサイト触媒を用いてスラリー重合法により製造する場合において、好ましい適度に広い分子量分布を有するエチレン系重合体を得るためには、反応器内部における重合スラリーの平均滞留時間が1時間以上8時間以下、好ましくは1.2時間以上7時間以下、更に好ましくは1.5時間以上6時間以下の範囲内で製造するのが良い。平均滞留時間が1時間未満では、得られる重合体の分子量分布が狭く、ESCR性能や成形加工性が低下し、一方、平均滞留時

間1未満の場合は流動性が悪く成形加工が困難である。本発明では、エチレン系重合体のMFRは、好ましくは0.0005g/10min以上800g/min以下であり、更に好ましくは0.001g/10min以上600g/min以下であり、特に好ましくは0.005g/10min以上400g/min以下である。

尚、MFRは1,000ppmの酸化防止剤を配合したエチレン系重合体（または組成物）を使用して、ASTM D1238に準じて測定され、以下本明細書で示すMFR値はすべて同方法により測定された値である。

【0012】さらに、本発明のエチレン系重合体はゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）測定によって求められるMw/Mn値が次の一般式（式1）の関係を満足する。

間が8時間を超える場合はグレード切り替時のロスがあり、生産性の面で不都合なことがある。

【0015】さらに、担持型の幾何拘束型シングルサイト触媒を用いてスラリー重合法により製造する場合において、好ましい分子量分布を有するエチレン系重合体を得るためには、反応器内部における重合圧力が1kg/cm²以上30kg/cm²以下、好ましくは2kg/cm²以上20kg/cm²以下、更に好ましくは3kg/cm²以上10kg/cm²以下の条件で製造するのが良く、生産性を損なわない範囲で低圧側で重合することが好ましい。重合圧力が1kg/cm²未満では重合活性が充分でないので生産性に問題がある。一方、重合圧力が30kg/cm²を超える場合は重合体の分子量分布が狭く、ESCR性能や成形加工性が低下する。

【0016】一方、担持型の幾何拘束型シングルサイト触媒に対して、一般によく使用されているビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウム型のメタロセン化合物と有機アルミニウムオキシ化合物（アルモキサン）との組み合わせからなるシングルサイト触媒を用いてスラリー重合法により得られたエチレン系重合体では、Mw/Mn値は通常3前後、もしくはそれ以下であり、また、Mw/Mn値は分子量に依存せずに一定値を示すことが多い。かかるMw/Mnが小さなエチレン系重合体ではMw/Mnが大きなそれに比べて、同一MFR条件で比較した場合に、成形加工性が悪いばかりでなく、重量平均分子量が相対的に低くなるためにESCR性能が不十分となる。

【0017】一方、担持型チーグラマー・ナッタ系触媒を用いてスラリー重合法により得られるエチレン系重合体では分子量分布が広いので、成形加工性が良く、重量平均分子量が大きいためESCR特性の向上に有利であるが、一般に共重合されたモノマーの組成分布が不均一で特に低分子量成分にモノマーが選択的に導入される傾向が強く、この理由によりESCRが不十分となり、

また、耐衝撃性も十分でない場合が多い。

【0018】Mw/Mn値はGPCを用いて測定するが、本発明におけるGPC測定は以下の条件で行われる。

【装置】

Waters社製 ALC/GPC 150-C型

【測定条件】

カラム；昭和電工（株）製 AT-807S（1本）と東ソー（株）製 GMH-HT6（2本）を直列に接続移動相；トリクロロベンゼン（TCB）

カラム温度；140℃

流量；1.0ml/分

試料濃度；20～30mg（PE）/20ml（TCB）

溶解温度；140℃

流入量；500～1,000ml

検出器；示差屈折計

【測定試料】1,000ppmの酸化防止剤（BHT等）を含む熔融混練物もしくはMFR測定で得られたストランド

【0019】さらに、本発明のエチレン系重合体はメルトフローレート比（MIR）が16以上35以下である。ここで、メルトフローレート比（MIR）とは、190℃における21.6kg荷重でのMFRを I_{20} 、同温度で2.16kg荷重のMFRを I_2 としたときに、 $MIR = I_{20}/I_2$ で定義され、熔融流動性の尺度である。即ち、MIRが大きいほど成形加工性に優れることを意味する。また、一般に直鎖状のエチレン系重合体ではMIR値が大きいほど、分子量分布（Mw/Mn）は大きくなる。本発明のエチレン系重合体では、MIR値が16以下では、成形加工性が悪くなるので好ましくなく、一方、35を超えると耐衝撃性が低下する。エチレ

$$\log(M_{\max}(T_i)) = A \times T_i + C \quad (\text{式3})$$

（ただし、（式3）においてA及びCは定数）

定数Aが次の関係式（式4）を満たす

$$-0.5 \leq A < 0 \quad (\text{式4})$$

ことを特徴とするエチレン系重合体である。

【0023】（式3）において定数Aが負（マイナス）の場合は、エチレン系重合体の高分子量成分にコモノマーがより多く導入されていることを表す。このようなコモノマー分布を有するエチレン系重合体ではタイ分子密度が向上するため、耐衝撃性やESCR特性が向上する。これに対して、従来のチーグラナッタ型触媒を用いてスラリー重合により得られるエチレン系重合体の場合は、低分子量成分側にコモノマーが多く導入されているために、通常、（式3）の定数Aは正（プラス）となる。

【0024】定数Aが-0.5より小さい（負に大きな）重合体を既存の単一の触媒系で得ることは実質的に困難である。本発明のエチレン系重合体の好ましい定数

系重合体のMIR値の好ましい範囲は18以上33以下であり、さらに好ましくは20以上30以下、特に好ましくは22以上28以下である。

【0020】また、本発明のエチレン系重合体は昇温溶出分別とゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーとのクロス分別によって求められる分子量-溶出温度-溶出量の相関において、溶出分別成分量が最大（極大）の溶出温度（ $T_{\max}/^{\circ}\text{C}$ ）から10℃低い溶出温度〔（ $T_{\max}-10$ ）℃〕未満までの全積算溶出量に対する溶出量Y（単位；wt%）とメルトフローレート値（MFR、荷重2.16kg、温度190℃条件）が次の一般式（式2）の関係を満たす。

$$Y < 7 \times \log(MFR) + 15 \quad (\text{式2})$$

【0021】全積算溶出量に対する（ $T_{\max}-10$ ）℃未満までに溶出する溶出成分量Yが一般式（式2）の範囲を超える場合は耐衝撃性が十分でなく、また成形体からベタ成分が発生したり、成形加工時に油煙が発生するなどして好ましくない。エチレン系重合体の（ $T_{\max}-10$ ）℃未満までに溶出する溶出成分Yは、一般式（式6）の範囲にあるのが好ましく、さらに好ましくは一般式（式7）の範囲である。

$$Y < 5.6 \times \log(MFR) + 13 \quad (\text{式6})$$

$$Y < 5.5 \times \log(MFR) + 12 \quad (\text{式7})$$

【0022】また、本発明のエチレン系重合体は昇温溶出分別とゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーとのクロス分別によって求められる分子量-溶出温度-溶出量の相関において、一般式（式3）で表現される溶出温度（ $T_i/^{\circ}\text{C}$ ）と該溶出温度における溶出成分のゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー測定から求められる極大分子量（ $M_{\max}(T_i)$ ）の最小二乗法近似直線関係式において、

Aの範囲は、

$$-0.4 \leq A \leq -0.001 \quad (\text{式8})$$

であり、更に好ましくは、

$$-0.3 \leq A \leq -0.002 \quad (\text{式9})$$

であり、より好ましくは、

$$-0.35 \leq A \leq -0.003 \quad (\text{式10})$$

であり、特に好ましくは、

$$-0.2 \leq A \leq -0.005 \quad (\text{式11})$$

である。

【0025】尚、上記の定数Aは、溶出温度（ $T_i/^{\circ}\text{C}$ ）に於ける対数極大分子量（ $\log(M_{\max}(T_i))$ ）と T_i のプロットから求められるが、溶出温度 T_i における溶出成分量が1wt%以下の場合の M_{\max} 値と、最低溶出温度と最高溶出温度における溶出成分における M_{\max} 値は除外して求められる。

【0026】担持型幾何拘束型シングルサイト触媒を用いてスラリー重合により得られるエチレン系重合体は、

また、耐衝撃性も十分でない場合が多い。

【0018】Mw/Mn値はGPCを用いて測定するが、本発明におけるGPC測定は以下の条件で行われる。

〔装置〕

Waters社製 ALC/GPC 150-C型

〔測定条件〕

カラム；昭和電工（株）製 AT-807S（1本）と東ソー（株）製 GMH-HT6（2本）を直列に接続移動相；トリクロロベンゼン（TCB）

カラム温度；140℃

流量；1.0ml/分

試料濃度；20～30mg（PE）/20ml（TCB）

溶解温度；140℃

流入量；500～1,000ml

検出器；示差屈折計

〔測定試料〕1,000ppmの酸化防止剤（BHT等）を含む溶融混練物もしくはMFR測定で得られたストランド

【0019】さらに、本発明のエチレン系重合体はメルトフローレート比（MIR）が16以上35以下である。ここで、メルトフローレート比（MIR）とは、190℃における21.6kg荷重でのMFRを I_{20} 、同温度で2.16kg荷重のMFRを I_2 としたときに、 $MIR = I_{20} / I_2$ で定義され、溶融流動性の尺度である。即ち、MIRが大きいほど成形加工性に優れることを意味する。また、一般に直鎖状のエチレン系重合体ではMIR値が大きいほど、分子量分布（Mw/Mn）は大きくなる。本発明のエチレン系重合体では、MIR値が16以下では、成形加工性が悪くなるので好ましくなく、一方、35を超えると耐衝撃性が低下する。エチレ

$$\log(M_{\max}(T_i)) = A \times T_i + C \quad (式3)$$

（ただし、（式3）においてA及びCは定数）

定数Aが次の関係式（式4）を満たす

$$-0.5 \leq A < 0 \quad (式4)$$

ことを特徴とするエチレン系重合体である。

【0023】（式3）において定数Aが負（マイナス）の場合は、エチレン系重合体の高分子量成分にコモノマーがより多く導入されていることを表す。このようなコモノマー分布を有するエチレン系重合体ではタイ分子密度が向上するため、耐衝撃性やESCR特性が向上する。これに対して、従来のチーグラナッタ型触媒を用いてスラリー重合法により得られるエチレン系重合体の場合は、低分子量成分側にコモノマーが多く導入されているために、通常、（式3）の定数Aは正（プラス）となる。

【0024】定数Aが-0.5より小さい（負に大きな）重合体を既存の単一の触媒系で得ることは実質的に困難である。本発明のエチレン系重合体の好ましい定数

ン系重合体のMIR値の好ましい範囲は18以上33以下であり、さらに好ましくは20以上30以下、特に好ましくは22以上28以下である。

【0020】また、本発明のエチレン系重合体は昇温溶出分別とゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーとのクロス分別によって求められる分子量-溶出温度-溶出量の相関において、溶出分別成分量が最大（極大）の溶出温度（ $T_{\max}/^{\circ}\text{C}$ ）から10℃低い溶出温度〔（ $T_{\max}-10$ ）℃〕未満までの全積算溶出量に対する溶出量Y（単位；wt%）とメルトフローレート値（MFR、荷重2.16kg、温度190℃条件）が次の一般式（式2）の関係を満たす。

$$Y < 7 \times \log(MFR) + 15 \quad (式2)$$

【0021】全積算溶出量に対する（ $T_{\max}-10$ ）℃未満までに溶出する溶出成分Yが一般式（式2）の範囲を越える場合は耐衝撃性が十分でなく、また成形体からベタ成分が発生したり、成形加工時に油煙が発生するなどして好ましくない。エチレン系重合体の（ $T_{\max}-10$ ）℃未満までに溶出する溶出成分Yは、一般式（式6）の範囲にあるのが好ましく、さらに好ましくは一般式（式7）の範囲である。

$$Y < 5.6 \times \log(MFR) + 13 \quad (式6)$$

$$Y < 5.5 \times \log(MFR) + 12 \quad (式7)$$

【0022】また、本発明のエチレン系重合体は昇温溶出分別とゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーとのクロス分別によって求められる分子量-溶出温度-溶出量の相関において、一般式（式3）で表現される溶出温度（ $T_i/^{\circ}\text{C}$ ）と該溶出温度における溶出成分のゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー測定から求められる極大分子量（ $M_{\max}(T_i)$ ）の最小二乗法近似直線関係式において、

Aの範囲は、

$$-0.4 \leq A \leq -0.001 \quad (式8)$$

であり、更に好ましくは、

$$-0.3 \leq A \leq -0.002 \quad (式9)$$

であり、より好ましくは、

$$-0.35 \leq A \leq -0.003 \quad (式10)$$

であり、特に好ましくは、

$$-0.2 \leq A \leq -0.005 \quad (式11)$$

である。

【0025】尚、上記の定数Aは、溶出温度（ $T_i/^{\circ}\text{C}$ ）に於ける対数極大分子量（ $\log(M_{\max}(T_i))$ ）と T_i のプロットから求められるが、溶出温度 T_i における溶出成分量が1wt%以下の場合の M_{\max} 値と、最低溶出温度と最高溶出温度における溶出成分における M_{\max} 値は除外して求められる。

【0026】担持型幾何拘束型シングルサイト触媒を用いてスラリー重合により得られるエチレン系重合体は、

上記(式4)の関係を満足する場合が多いが、同触媒と重合方法を用いれば必ず(式4)の関係を満足するエチレン系重合体を得られるとは限らず、以下に列挙する

(1)～(5)に示す重合条件で製造される場合において、(式4)の係数Aがより負に大きな、すなわち機械的性能が改良されたエチレン系重合体を得ることができる。

【0027】(1)重量平均分子量が150,000以上のエチレン系重合体を得る場合。

(2)コモノマーである α -オレフィンが、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン等のいわゆるハイパーオレフィンである場合。

(3)コモノマーである α -オレフィンの導入量がより少ない場合(但し、コモノマー濃度は2モル%以下でゼロではない)。

(4)重合温度がより低い場合(40～90℃)

(5)重合圧力がより低い場合(1～20kg/cm²)

【0028】尚、本発明において実施される昇温溶出分別とゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーとのクロス分別測定は以下の条件で行われる。

【装置】

ダイヤインストルメンツ(株)社製 CFC T-150A型

【測定条件】

GPCカラム;昭和電工(株)製 AD806MSを3本直列に接続して使用

移動相;ジクロロベンゼン(DCB)

カラム温度;140℃

流量;1.0ml/分

試料濃度;20～30mg(PE)/20ml(DC

$$|\log(M(\max)) - \log(M(i))| \leq 0.5 \quad (\text{式12})$$

での、末端メチル基濃度C(M(i))と分子量M

$$C(M(i)) = A \times \log(M(i)) + B \quad (\text{式13})$$

における定数Aが、(式14)の関係を満たすことが望ましい。

$$0 \leq A \leq 0.05 \quad (\text{式14})$$

【0030】(式13)における定数Aが0より小さい(すなわち負である)場合はエチレン系重合体の低分子量成分に多くのコモノマーが含まれることを表す。また、Aが0.05を超えるエチレン・ α -オレフィン共重合体を単独の触媒系で得ることは実質上困難である。従来のチーグラー・ナック型触媒で重合されるエチレン系重合体は(式14)に示される範囲外(すなわちA<0)にあるものが多い。尚、GPC/FTIR測定は以下の条件で通常行われる。

【0031】【装置】

Waters社製 ALC/GPC 150C型

【測定条件】

カラム;昭和電工(株)製 AT-807S(1本)と

B)

溶解温度;140℃

TREFカラム充填剤;ガラスビーズ

試料溶液注入量;5ml

TREFカラム冷却速度;1℃/min(140℃より0℃に冷却)

TREFカラム昇温速度;1℃/min(0℃より140℃に昇温)

検出器;Nicolet(株)社製 マグナIRスペクトロメーター 550型

【測定試料】1,000ppmの酸化防止剤(BHT等)を含む溶融混練物もしくはMFR測定で得られたストランド

【0029】さらに、本発明のエチレン系重合体はGPC/FTIR測定で観測される末端メチル基濃度が分子量の増大に対して一定もしくは増大の関係を満足することが望ましい。これはエチレン系重合体において機械的性質の発現に重要な高分子量成分に選択的にコモノマー成分が導入されていることを意味する。ここで、末端メチル基濃度とはエチレン系重合体中の1,000個あたりの炭素原子中に含まれるメチル炭素原子の個数(個/1,000(C))で表され、メチレン基に帰属される吸光度I(-CH₂-)(吸収波数;2,925cm⁻¹)とメチル基に帰属される吸光度I(-CH₃)(吸収波数;2,960cm⁻¹)の比、I(-CH₃)/I(-CH₂-)より求めることができる。すなわち、GPC曲線上におけるある分子量M(i)における末端メチル基濃度をC(M(i))とした場合に、GPC曲線における極大分子量M(max)に対して(式12)で表される分子量範囲

(i)の最小二乗法近似直線関係式(式13)

東ソー(株)製 GMH-HT6(2本)を直列に接続
移動相;トリクロロベンゼン(TCB)

カラム温度;140℃

流量;1.0ml/分

試料濃度;20～30mg(PE)/20ml(TCB)

溶解温度;140℃

流入量;500～1,000ml

検出器;パーキンエルマー(株)社製 FT-IR 1760X

【測定試料】1,000ppmの酸化防止剤(BHT等)を含む溶融混練物もしくはMFR測定で得られたストランド

【0032】そしてさらに、本発明のエチレン系重合体はメルトテンション(MT/g)とメルトフローレート(MFR)とが次の上記関係式(式5)を満たす。

$$\log(MT) > -0.65 \times \log(MFR) + 0.301 \quad (\text{式5})$$

このような本発明のエチレン系重合体は熔融張力に優れ、特にフィルム成形やブロー成形の際の加工性が良好である。すなわち、本発明のエチレン系重合体はその構造中に長鎖分岐構造が含まれていないにもかかわらず、フィルム成形やブロー成形や押し出し成形に対して好ましい熔融張力特性を有しているため、成形加工性を維持して成形体の機械的物性を向上させることが可能である。なお、熔融張力(MT/g)は熔融させたポリマーを一定速度で延伸したときの応力を測定することによって求めることができる。測定に際してはインストロン社製レオメーターを用いて、設定温度190℃押し出し速度15mm/分、巻き取り速度10~20m/分、ノズル径2.09mmφ、ノズル長さ8mmの条件で行い、熔融張力測定用の試料はあらかじめ1,000ppmの酸化防止剤(BHT等)を含む熔融混練物を用いる。

【0033】次に本発明のエチレン系重合体を得るための触媒系並びに製造方法について説明する。本発明のエチレン系重合体は、少なくとも(ア)担体物質、(イ)有機アルミニウム化合物、(ウ)活性水素を有するボレート化合物、及び(エ)シクロペンタジエニルまたは置換シクロペンタジエニル基と結合したチタン化合物、から調製された担持型幾何拘束型シングルサイト触媒を使用してベッセル型スラリー重合法により製造することができる。

【0034】担体物質(ア)としては、有機担体、無機担体のいずれであってもよい。有機担体としては、

(1)炭素数2~10の α -オレフィン重合体、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・ブテン-1共重合体、エチレン・ヘキセン-1共重合体、プロピレン・ブテン-1共重合体、プロピレン・ジビニルベンゼン共重合体、(2)芳香族不飽和炭化水素重合体、例えばポリスチレン、スチレン・ジビニルベンゼン共重合体、あるいは(3)極性基含有重合体、例えばポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリルニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリカーボネート等、を列挙することができる。

【0035】無機担体としては、(4)多孔質酸化物、例えば、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 、 SiO_2 - MgO 、 SiO_2 - Al_2O_3 、 SiO_2 - MgO 、 SiO_2 - V_2O_5 等、(5)無機ハロゲン化合物、例えば、 MgCl_2 、 AlCl_3 、 MnCl_2 等、(6)無機の炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、例えば、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 CaCO_3 、 MgCO_3 、 Al

$$[\text{B}^--\text{Qn}(\text{Gq}(\text{T-H})\text{r})\text{z}]\text{A}^+ \quad (\text{式15})$$

(式15)中、Bはホウ素を表し、Gは多結合性ハイドロカーボンラジカルを表す。好ましい多結合性ハイドロカーボン(G)としては、炭素数1~20のアルキル

2(SO_4)₃、 BaSO_4 、 KNO_3 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 等、(6)水酸化物、例えば、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等、を例示することができる。上記に列挙した単体物質の内、最も好ましい担体物質はシリカ(SiO_2)である。担体物質の粒子径は便宜選ぶことができるが、一般的には1~3,000 μm 、好ましくは5~2,000 μm 、さらに好ましくは10~1,000 μm である。

【0036】上記担体物質は使用前に有機アルミニウム化合物(イ)で処理される。好ましい有機アルミニウム化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジイソブチルアルミニウムモノクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジメチルアルミニウムフェノキシド、等のアルミニウムアルコキシド、メチルアルモキサン、エチルアルモキサン、イソブチルアルモキサン、メチルイソブチルアルモキサンなどの有機アルミニウムオキシ化合物(アルモキサン)などが挙げられる。これらのうちでトリアルキルアルミニウム、アルミニウムアルコキシドなどが好ましく使用される。最も好ましくはトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムである。

【0037】さらに本発明のエチレン系重合体の製造において使用される担持触媒においては、活性水素を有するボレート化合物(ウ)が使用される。ここで、活性水素を有するボレート化合物(ウ)は、主触媒であるシクロペンタジエニルまたは置換シクロペンタジエニル基と結合したチタン化合物(エ)と反応して、(エ)をカチオンに変換する活性化剤であり、かつ、このボレート化合物中の活性水素を有するグループ(T-H)は、担体物質(ア)にこれら活性水素を有するボレート化合物(ウ)を担持する際に、担体と化学結合または物理結合を形成することができる。

【0038】活性水素を有するボレート化合物(ウ)と主触媒であるシクロペンタジエニルまたは置換シクロペンタジエニル基と結合したチタン化合物(エ)により、以下の一般式(式15)で表されるコンプレックスを形成させる。

ン、アリレン、エチレン、アルカリレンラジカルを挙げることができる。Gの好ましい例としては、フェニレン、ビスフェニレン、ナフタレン、メチレン、エチレン、

1, 3-アロピレン、1, 4-ブタジエン、pフェニレンメチレンを挙げることができる。多結合性ラジカルGは $r+1$ の結合、すなわち一つの結合はボレートアニオンと結合し、Gのその他の結合は(T-H)基と結合する。TはO、S、NR、またはPRを表し、Rはハイドロカルベニルラジカル、トリハイドロカルベニルシリルラジカル、トリハイドロカルベニルゲルマニウムラジカル、またはハイドライドを表す。qは1以上で好ましくは1である。上記T-Hグループとしては、-OH、-SH、-NRH、または-PRHであり、ここでRは炭素数1~18、好ましくは炭素数1~10のハイドロカルベニルラジカルまたは水素である。好ましいRグループとしては、アルキル、シクロアルキル、アリル、アリルアルキルまたは1~18の炭素数を有するアルキルアリルを挙げることができる。-OH、-SH、-NRHまたは-PRHは、例えば、-C(O)、-OH、-C(S)、-SH、-C(O)-NRH、及びC(O)-PRHでもかまわない。最も好ましい活性水素を有する基は-OH基である。Qはハイドライド、ジハイドロカルビルアミド、このましくはジアルキルアミド、ハライド、ハイドロカルビルオキシド、アルコキシド、アリルオキシド、ハイドロカルビル、置換ハイドロカルビルラジカルなどである。ここで、 $n+z$ は4である。

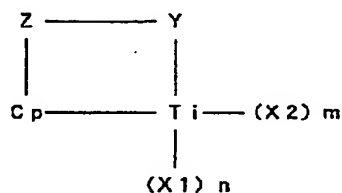
【0039】上記一般式(式15)の[B-Qn(Gq(T-H)r)z]としては、例えば、トリフェニル(ヒドロキシフェニル)ボレート、ジフェニル-ジ(ヒドロキシフェニル)ボレート、トリフェニル(2, 4-ジヒドロキシフェニル)ボレートトリ(p-トリル)(ヒドロキシフェニル)ボレート、トリス(ペンタフルオロフェニル)(ヒドロキシフェニル)ボレート、トリス(2, 4-ジメチルフェニル)(ヒドロキシフェニル)ボレート、トリス(3, 5-ジメチルフェニル)(ヒドロキシフェニル)ボレート、トリス(3, 5-ジ-トリフルオロメチルフェニル)(ヒドロキシフェニル)ボレート、トリス(ペンタフルオロフェニル)(2-ヒドロキシエチル)ボレート、トリス(ペンタフルオロフェニル)(4-ヒドロキシブチル)ボレート、トリス(ペンタフルオロフェニル)(4-ヒドロキシシクロヘキシル)ボレート、トリス(ペンタフルオロフェニル)(4-(4'-ヒドロキシフェニル)フェニル)ボレート、トリス(ペンタフルオロフェニル)(6-ヒドロキシ-2ナフチル)ボレートが等が挙げられ、最も好ましくはトリス(ペンタフルオロフェニル)(4-ヒドロキシフェニル)ボレートである。さらに上記ボレート化合物の-OH基を-NHR(ここでRはメチル、エチル、n-ブチル)で置換したものも好ましく使用できる。

【0040】ボレート化合物の対カチオンとしては、カルボニウムカチオン、トリビルリウムカチオン、アンモニウムカチオン、オキソニウムカチオン、スルホニウムカ

チオン、ホスホニウムカチオンがあげられる。またそれ自身が還元されやすい金属の陽イオンや有機金属の陽イオンも挙げられる。これらカチオンの具体例としては、トリフェニルカルボニウムイオン、ジフェニルカルボニウムイオン、シクロヘプタトリニウム、インデニウム、トリエチルアンモニウム、トリプロピルアンモニウム、トリブチルアンモニウム、ジメチルアンモニウム、ジプロピルアンモニウム、ジシクロヘキシルアンモニウム、トリオクチルアンモニウム、N, N-ジメチルアンモニウム、ジエチルアンモニウム、2, 4, 6-ペンタメチルアンモニウム、N, N-ジメチルベンジルアンモニウム、ジ-(i-プロピル)アンモニウム、ジシクロヘキシルアンモニウム、トリフェニルホスホニウム、トリホスホニウム、トリジメチルフェニルホスホニウム、トリ(メチルフェニル)ホスホニウム、トリフェニルホスホニウムイオン、トリフェニルオキソニウムイオン、トリエチルオキソニウムイオン、ビリジニウム、銀イオン、金イオン、白金イオン、銅イオン、パラジウムイオン、水銀イオン、フェロセニウムイオン等が挙げられる。なかでも特にアンモニウムイオンが好ましい。

【0041】さらに本発明のエチレン系重合体の製造において使用される担持触媒においては下記一般式(式16)で表されるシクロペンタジエニルまたは置換シクロペンタジエニル基と結合したチタン化合物(E)が使用される。

【式16】



(式16)中、Tiは+2、+3、+4の酸化状態であるチタン原子、Cpはチタンに結合するシクロペンタジエニルまたは置換シクロペンタジエニル基であり、X1はアニオン性リガンドであり、X2は中性共役ジエン化合物である。 $n+m$ は1または2であり、Yは、-O-、-S-、-NR-、または-PR-であり、Zは、 SiR_2 、 CR_2 、 SiR_2-SiR_2 、 CR_2-CR_2 、 $CR=CR$ 、 CR_2-SiR_2 、 GeR_2 、 BR_2 であり、Rは水素、ハイドロカルビル、シリル、ゲルミウム、シアノ、ハロまたはこれらの組み合わせもの及び20個までの非水素原子をもつそれらの組み合わせから選ばれる。置換シクロペンタジエニル基としては、1種またはそれ以上の炭素数1~20のハイドロカルビル、炭素数1~20のハロハイドロカルビル、ハロゲンまたは炭素数1~20のハイドロカルビル置換第14族メタロイド基で置換されたシクロペンタジエニル、インデニル、テトラヒドリンデニル、フルオレニルもしくはオクタフルオレニルがあげられ、好ましくは炭素数1~6

のアルキル基で置換されたシクロペンタジエニル基である。

【0042】X1、X2としては、例えば上記一般式(式16)において、nが2、mが0で、チタンの酸化数が+4であれば、X1はメチル、ベンジルから選ばれ、nが1、mが0でチタンの酸化数は+3であればX1は、2-(N, N-ジメチル)アミノベンジル、さらにチタンの酸化数が+4であれば、X1は2-ブテン-1, 4-ジイル、さらにnが0で、mが1でチタンの酸化数が+2であればX2は1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン、または1, 3-ペンタジエンが選ばれらる。

【0043】本発明のエチレン系重合体を得るために使用される担持型幾何拘束型シングルサイト触媒は成分(ア)に成分(イ)、成分(ウ)、及び成分(エ)を担持させることにより得られるが、成分(イ)から成分(エ)を担持させる方法は任意であるが、一般的には成分(イ)、成分(ウ)、及び成分(エ)をそれぞれが溶解可能な不活性溶媒中に溶解させ、成分(ア)と混合した後、溶媒を留去する方法、成分(イ)、成分(ウ)及び成分(エ)を不活性溶媒に溶解後、固体が析出しない範囲でなく、これを濃縮して、次の濃縮液の全量を粒子内に保持できる量の成分(ア)を加える方法、成分(ア)に成分(イ)および成分(ウ)をまず担持させ、ついで成分(エ)を担持させる方法、成分(ア)に成分(イ)及び成分(エ)および成分(ウ)を逐次に担持させる方法、または成分(ア)、成分(イ)、成分(ウ)および成分(エ)を共粉砕により、担持させる方法などが例示される。

【0044】担持型幾何拘束型シングルサイト触媒の調製で使用する成分(ウ)および成分(エ)は一般的には固体であり、また成分(イ)は自然発火性を有するため、これらの成分は、担持の際、不活性溶媒に希釈して使用する場合がある。この目的に使用する不活性溶媒としては、例えば、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油等の脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン等の脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；及びエチルクロライド、クロルベンゼン、ジクロルメタン等のハロゲン化炭化水素、或いはこれらの混合物等を挙げることができる。かかる不活性炭化水素溶媒は、乾燥剤、吸着剤などを用いて、水、酸素、硫黄分等の不純物を除去して用いることが望ましい。

【0045】上記触媒の調製においては、成分(ア)1グラムに対し、成分(イ)はA1原子換算で 1×10^{-5} ～ 1×10^{-1} モル、好ましくは 1×10^{-4} モル～ 5×10^{-2} モル、成分(ウ)は 1×10^{-7} モル～ 1×10^{-3} モル、好ましくは 5×10^{-7} モル～ 5×10^{-4} モル、成分(エ)は 1×10^{-7} モル～ 1×10^{-3} モル、好ましくは

5×10^{-7} モル～ 5×10^{-4} モルの範囲で使用される。各成分の使用量、及び担持方法は活性、経済性、パウダー特性、および反応器内のスケール等により決定される。得られた担持触媒は、担体に担持されていない有機アルミニウム化合物、ボレート化合物、チタン化合物を除去することを目的に、不活性炭化水素溶媒を用いてデカンテーション或いは濾過等の方法により洗浄することもできる。

【0046】上記の触媒調製で行われる一連の溶解、接触、洗浄等の操作は、その単位操作毎に選択される-30℃以上150℃以下の範囲の温度で行うことが推奨される。そのような温度のより好ましい範囲は、0℃以上190℃以下である。また、該触媒の調製においては、固体触媒を得る一連の操作は、乾燥した不活性雰囲気で行うことが好ましい。上記の担持型幾何拘束型シングルサイト触媒は、不活性炭化水素溶媒中に分散したスラリー状態で保存することも、或いは乾燥して固体状態で保存することもできる。

【0047】本発明のエチレン系重合体は、ベッセル型スラリー重合法により製造することができるが、その製造条件としては、 1 kg/cm^2 以上 30 kg/cm^2 以下、好ましくは 2 kg/cm^2 以上 20 kg/cm^2 以下、更に好ましくは 3 kg/cm^2 以上 10 kg/cm^2 以下の重合圧力、40～100℃、好ましくは60～90℃の重合温度、1時間以上8時間以下、好ましくは1.2時間以上7時間以下、更に好ましくは1.5時間以上6時間以下の反応器内部における重合スラリーの平均滞留時間で行うのがよい。また、重合に際しては重合溶媒、エチレン、モノマーである α -オレフィン、水素、及び担持型触媒を系を連続的に反応器に供給することにより、エチレン系重合体が製造される。溶媒、エチレン、モノマー、及び水素の供給速度は目的とするエチレン系重合体の分子量や密度に応じて便宜調整される。スラリー法に用いる溶媒としては、不活性炭化水素溶媒が好適であり、特に、イソブタン、イソペンタン、ヘプタン、ヘキサン、オクタン等を使用することができ、中でもヘキサン、イソブタンが好適である。

【0048】また、重合に際しては、担持型触媒のみの使用でも本発明のエチレン系重合体の製造が可能であるが、溶媒や反応系の被毒の防止のため、付加成分として有機アルミニウム化合物を共存させて使用することも可能である。使用される有機アルミニウム化合物としては、前述の有機アルミニウム化合物を好ましく使用することができ、最も好ましくはトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムである。尚、本発明のエチレン系重合体は、多段式スラリー重合法により連続重合を行ってエチレン系樹脂組成物とすることも可能である。多段式スラリー重合法によりエチレン系重合体組成物を得るための好ましい製造方法の例を図1を参照しながら説明する。

【0049】重合器1ではライン2より、エチレン、ヘキサン、水素、モノマーとしての α -オレフィン、触媒成分等が供給される。ここで、 α -オレフィンは目的に応じて供給しない場合もある。重合器1において、低分子量エチレン系単独重合体あるいは低分子量エチレン・ α -オレフィン共重合体が重合される。重合圧力は2~30 kg/cm²、好ましくは、3~25 kg/cm²で重合温度は60~100℃、好ましくは70~90℃である。重合器1内のスラリーはフラッシュドラム3に導かれ、未反応のエチレン、水素が除去される。除去されたエチレン、水素はコンプレッサー4により昇圧されて重合器1に戻される。一方、フラッシュドラム3内のスラリーは、ポンプ5により、二段目の重合器6に移送される。また、場合によっては重合器1から取り出されたスラリーをフラッシュドラム3を経由させずに直接に二段目の重合器6に移送することもできる。重合器6ではライン7よりエチレン、 α -オレフィンモノマー、ヘキサン、水素、触媒成分などが供給されることにより、 α -オレフィンが共重合され、高分子量のエチレン・ α -オレフィン共重合体が重合される。重合圧力は0.5~30 kg/cm²、好ましくは、0.5~20 kg/cm²で重合温度は40~110℃、好ましくは60~90℃である。重合器6内のポリマーが製品となり、後処理行程を経て取り出される。

【0050】上記に示す方法により得られる本発明のエチレン系重合体は、一般にエチレン系重合体の成形に用いられている公知の方法、例えば、押出成形、ブロー成形、射出成形、インフレーション成形、回転成形、真空成形などの方法によって各種成形体に成形される。この際、必要に応じて各種添加剤成分、例えば、フェノール系、リン系、イオウ系等の酸化防止剤、ステアリン酸カルシウムやステアリン酸亜鉛等の金属石鹸類、そのほかに滑剤、安定剤、紫外線吸収剤、難燃剤、離型剤、結晶核剤などを含有させることもできる。

【0051】さらに、本発明のエチレン系重合体は、本発明のエチレン系重合体同士のブレンド、または本発明以外の他のエチレン系重合体、例えば、本発明のエチレン系重合体の製造に用いられる触媒及び製造法によって得られるエチレン単独重合体、チーグラマー・ナック型触媒により得られるエチレン系重合体、フィリップス型クロム系触媒によって得られるエチレン系重合体、高圧ラジカル重合法によって得られるエチレン系重合体等とのブレンドとしても使用できる。

【0052】

【発明の実施の形態】以下、実施例及び比較例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。なお、各物性の測定は190℃の圧縮成型により調製した試験片を用いて、以下に示す方法に従って行った。

(1) 密度 (d、単位: g/cm³)

ASTM-D1505に準拠し、密度勾配管法(23℃)で測定した。

(2) ESCR (単位: Hr)

JIS-K6760に準拠して行った。試験液としては、ライオン(株)製、商品名アンタロックSC0630の10wt%水溶液を使用した。

(3) シャルピー衝撃試験(単位: kgf·cm/cm²)

JIS-K7111に準拠して行った。試験片形状は1号EA型を用い、23℃及び-20℃で測定した。

【0053】〈担持型幾何拘束型シングルサイト触媒の調製例1〉6.2g(8.8mmol)のトリエチルアンモニウムトリス(ペンタフルオロフェニル)(4-ヒドロキシフェニル)ボレート(4リットルのトルエンに90℃で30分かけて溶解させる。この溶液に1Mのトリヘキシルアルミニウムのトルエン溶液を攪拌しながら徐々に加える。その後混合物を90℃で1分間攪拌する。一方、窒素気流中で500℃で3時間熱処理した100gのシリカ粉末(商品名:P-10、富士シリシア(株)製)を1.7リットルの90℃の乾燥トルエン中に攪拌させ、スラリー溶液を作製する。このシリカスラリー溶液に先に調製したトリエチルアンモニウムトリス(ペンタフルオロフェニル)(4-ヒドロキシフェニル)ボレートとトリヘキシルアルミニウムの混合溶液を静かに加え、90℃で3時間攪拌する。そしてさらに、206mlの1Mトリヘキシルアルミニウムトルエン溶液を加える、1時間攪拌する。その後、トルエンを用いて、デカンテーション法により90℃で5回洗浄して過剰なトリヘキシルアルミニウムを除去する。この後、0.218Mのチタニウム(N-1, 1-ジメチルエチル)ジメチル[1-(1, 2, 3, 4, 5, -eta)-2, 3, 4, 5-テトラメチル-2, 4-シクロペンタジエン-1-イル]シラナミネート[(2-N)-N]-(η^4 -1, 3-ペンタジエン)のISOPARTMME(エクソンケミカル社製)溶液(深スミレ色)20mlを加え、さらに3時間攪拌する。上記の操作により、緑色の固体触媒系を得る。

【0054】〈担持型幾何拘束型シングルサイト触媒の調製例2〉窒素気流中で500℃で3時間熱処理した200gのシリカ粉末(商品名:P-10、富士シリシア(株)製)を5リットルのヘキサン中に攪拌させる。このシリカスラリー溶液に1Mのトリエチルアルミニウムのヘキサン溶液400mlを加え、室温で30分間攪拌する。その後、296mlのトルエンに溶解させた2.0.1g(17.6mmol)のビス(ハイドロジェネーテッドタロアルキル)メチルアンモニウムトリス(ペンタフルオロフェニル)(4-ヒドロキシフェニル)ボレートを加える。混合物は室温で30分間攪拌する。その後、0.218Mのチタニウム(N-1, 1-ジメチルエチル)ジメチル[1-(1, 2, 3, 4,

5, -eta)-2, 3, 4, 5-テトラメチル-2, 4-シクロペンタジエン-1-イル) シラナミネート [(2-N)-(η⁴-1, 3-ペンタジエン)のISOPARTME (エクソンケミカル社製) 溶液(深スミレ色) 60mlを加え、さらに3時間攪拌する。上記の操作により、緑色の固体触媒系を得る。

【0055】〈エチレン系重合体の製造例〉ヘキサン、エチレン、α-オレフィン、水素、及び上記の触媒調製例1及び2の方法で得た担持型触媒を連続的に攪拌装置が付いたベッセル型反応器に供給し、エチレン系重合体が製造する。反応器の温度は60~80℃であり、また、反応器内の全圧力は5~10kg/cm²である。また、ヘキサン、エチレン、1-ブテン、及び水素の供給速度は目的とするエチレン系重合体の分子量や密度に応じて便宜調整される。重合スラリーの反応器内における平均滞留時間は1.5~2.0時間である。スラリー状の重合生成物は反応器から連続的に遠心分離器に導かれ、スラリーを濃縮した後、さらに乾燥工程を経てエチレン系重合体のパウダーを得ることができる。

【0056】(実施例1) 触媒の調製例1の方法で得た担持型幾何拘束型シングルサイト触媒(CGC/Borate)を用いて、重合例に示すスラリー重合法により、エチレン・1-ヘキセン共重合体(密度; 0.9341g/cm³、MFR; 0.94g/10min、Mw; 109,000、Mw/Mn; 5.8、MIR; 26.0)を得た。重合時の反応器の温度は70℃であり、反応器内の全圧力は10kg/cm²であり、重合スラリーの反応器内における平均滞留時間は1.7時間とした。得られたエチレン系重合体の特性値を表1の実施例1に示す。表1の実施例1に示すように、本エチレン系重合体は前記(式3)における定数Aの値が負(マイナス)であり、エチレン系重合体の高分子量成分にコモノマーがより多く導入されている。本エチレン系重合体は優れた耐衝撃性とESCR特性を有することが明らかである。

【0057】(比較例1) 塩化マグネシウム固体表面上に2wt%のチタンが担持されたチーグラ-ナック型固体触媒(ZN)を用いてスラリー重合法により、実施例1と同じ反応温度、重合圧力、及び平均滞留時間条件によってエチレン・1-ヘキセン共重合体(密度; 0.9383g/cm³、MFR; 1.00g/10min、Mw; 167,000、Mw/Mn; 9.3、MIR; 31.0)を得た。得られたエチレン系重合体の特

性値を表1の比較例1に示す。表1の比較例1に示すように、本エチレン系重合体は(式3)における定数Aの値が正(プラス)であり、エチレン系重合体の低分子量成分にコモノマーがより多く導入されている。本エチレン系重合体の耐衝撃性とESCR特性を同表に示す。

【0058】(比較例2) bis-Cp(ジルコノセン)型の担持型シングルサイト触媒(bis-Cp(Zr)/MAO)を用いてスラリー重合法により、実施例1と同じ反応温度、重合圧力、及び平均滞留時間条件によってエチレン・1-ヘキセン共重合体(密度; 0.9371g/cm³、MFR; 1.15g/10min、Mw; 92,000、Mw/Mn; 2.5、MIR; 15.0)を得た。得られたエチレン系重合体の特性値を表1の比較例2に示す。表1の比較例2に示すように、本エチレン系重合体は(式3)における定数Aの値が負(マイナス)であり、エチレン系重合体の高分子量成分にコモノマーがより多く導入された構造的特徴を有しているが、Mw/Mn値が本発明の範囲外にある。本エチレン系重合体は優れた耐衝撃性を有するがESCR特性が不十分である。

【0059】

【比較例3】ダウ・ケミカル・カンパニーより市販されている溶液重合法によるエチレン・1-オクテン共重合体(商品名: アフィニティーHF1030)の特性値を表1の比較例3に示す。

【0060】

【比較例4】実施例1で使用した担持型幾何拘束型シングルサイト触媒(CGC/Borate)を用いて、実施例1と同じ反応温度、重合圧力、及び平均滞留時間条件によってスラリー重合法により、エチレン・1-ブテン共重合体(密度; 0.9352g/cm³、MFR; 0.93g/10min、Mw; 139,000、Mw/Mn; 5.2、MIR; 25.5)を得た。得られたエチレン系重合体の特性値を表1の比較例4に示す。本エチレン系重合体は(式3)における定数Aの値が正(プラス)である。本比較例で示すように担持型幾何拘束型シングルサイト触媒(CGC/Borate)を用いてスラリー重合法により得られたエチレン系重合体においても条件によって(式3)の定数Aが負にならない場合がある。比較例4は実施例1に比べて耐衝撃性が劣っている。

【0061】

【表1】

表 1

	Catalyst	Density	MFR	Mw	Mw/Mn	MIR	CFC1 ^{*1}	計算値 ^{*2}	CFC2 ^{*3}	MT	シャルピー衝撃強度		ESCR
		g/cm ³	g/10min	g/mol	-	-	wt%	wt%	-	g	23°C	-20°C	50°C
実施例1	CGC/Borate	0.9341	0.94	109,000	5.8	28.0	9.2	14.8	-0.025	4.3	NB	14.0	>1,000
比較例1	ZN	0.9383	1.00	167,000	9.3	31.0	23.5	15.0	0.008	2.8	45.0	7.2	720
比較例2	bisCp(Zr)/MAO	0.9371	1.15	92,000	2.5	15.0	6.0	15.4	-0.027	1.4	NB	15.0	530
比較例3	CGC/Borate	0.9346	2.13	53,600	2.4	32.8	5.0	17.3	0.093	1.8	13.0	5.0	17
比較例4	CGC/Borate	0.9352	0.93	138,000	5.2	25.5	8.5	14.8	0.002	3.8	35.4	7.9	>1,000

CFC1^{*1}: (T(Mmax)-10)°C未満に溶出する成分の重量%計算値^{*2}: (式2)Y=7×log(MFR)+15におけるYの値CFC2^{*3}: 関係式 log(Mmax(Ti))=A×Ti(°C)+C の係数Aの値

【0062】(実施例2)触媒の調製例2の方法で得た担持型幾何拘束型シングルサイト触媒(CGC/Borate)を用いて、実施例1と同じ反応温度、重合圧力、及び平均滞留時間条件によってスラリー重合により、低分子量のエチレン単独重合体(密度;0.9785g/cm³、MFR;280g/10min、Mw;18,500、Mw/Mn;3.2)と、高分子量のエチレン・1-ブテン共重合体(密度;0.9365g/cm³、MFR;0.008g/10min、Mw;455,000、Mw/Mn;5.7、(式3)の定数Aの値が-0.126)を得た。これらのエチレン系重合体を50/50(w/w)で計量し、2,000ppmのイルガノックス[®]1076(チバガイギー社製:商品名)、600ppmのステアリン酸カルシウム、及び2,000ppmのP-EPQ(サンド社製:商品名)を配合し、ヘンシェルミキサーで2分間予備混合し、2軸押出機(PCM-45、池貝鉄鋼(株)製)を用いて、スクリュウ回転数200rpm、バレル設定温度220°Cの条件で熔融混練を行い、ペレタイズを行ってエチレン系樹脂組成物のペレットを得た。得られたエチレン系重合体組成物の各種物性の測定結果を表2に示す。得られた組成物は優れたESCR性能と耐衝撃性能を示した。

【0063】(比較例5)実施例2で使用した低分子量エチレン単独重合体と、bis-Cp(ジルコノセン)型の担持型シングルサイト触媒(bis-Cp(Zr)/MAO)を用いてスラリー重合により得た高分子量

エチレン・1-ブテン共重合体(密度;0.9401g/cm³、MFR;0.011g/10min、Mw;325,000、Mw/Mn;2.8、(式3)の定数Aの値が-0.041)を50/50(w/w)で計量し、ポリマー成分を替えた以外は実施例2と全く同じ条件でエチレン系樹脂組成物のペレットを得た。比較例5で使用した高分子量エチレン系重合体は(式3)の定数Aの値が負(マイナス)であり、高分子量エチレン系重合体の高分子量成分にコモノマーがより多く導入されているが、Mw/Mn値が本発明の範囲外である。得られたエチレン系重合体組成物は表2に示すように、耐衝撃性は優れているもののESCRが不十分である。

【0064】(比較例6)実施例2で使用した低分子量エチレン単独重合体と、比較例1で使用したものと同一チーグラ-ナック型固体触媒(ZN)を用いてスラリー重合により得たエチレン・1-ブテン共重合体(密度;0.9411g/cm³、MFR;0.007g/10min、Mw;443,000、Mw/Mn;7.2、(式3)の定数Aの値が0.045)を50/50(w/w)で計量し、ポリマー成分を替えた以外は実施例2と全く同じ条件でエチレン系樹脂組成物のペレットを得た。比較例6で使用した高分子量エチレン系重合体は(式3)の定数Aの値が正であり、本発明の範囲外である。得られたエチレン系重合体組成物の特性値を表2に示す。

【0065】

【表2】

表 2

	Density	MFR	シャルピー衝撃強度		b-ESCR
	g/cm ³	g/10min	kgf·cm/cm ²		hr
			23°C	-20°C	50°C
実施例2	0.9615	0.13	31.5	21.2	410
比較例5	0.9605	0.14	32.3	22.1	120
比較例6	0.9622	0.15	18.9	11.2	310

【0066】実施例2と比較例5及び6の比較から明らかのように、シングルサイト触媒によるエチレン系重合体としては適度にブロードな分子量分布特性 (M_w/M_n) と高分子量成分により多くのコモノマーが導入された構造を有する本発明のエチレン系重合体を使用した場合において、ブレンド物はE SCR特性と耐衝撃性が同時に向上することが明かである。

【0067】

【発明の効果】本発明のエチレン系重合体は、分子量分布が適度に広く、組成分布が狭く、さらに高分子量側の成分により多くのコモノマーが導入された特異的な分子構造を有する。このような分子構造を有する本発明のエチレン系重合体は従来のエチレン系重合体に比べて耐衝撃性とE SCRが格段に高いレベルでバランスしている上、メタロセン系のエチレン系重合体が本来有する透明性や低溶出成分性や低温ヒートシール性などの特徴も維持され、さらに成形加工性も維持されているため、その用途範囲は極めて多様である。本発明のエチレン系重合体は単独で 사용되는のみならず、他のあらゆるエチレン系重合体とのブレンドあるいは変性体として使用することももちろん可能である。

【0068】本発明のエチレン系重合体は幅広い用途、例えば、水道あるいはガス用のパイプ用材料、工業用あ

るいは家庭用の各種のブロー容器用材料、食品用、農業用、工業用の各種のフィルム材料、ヤーン材料、発泡材料、冷蔵庫用部品、洗濯機用部品、加湿機用部品、食器乾燥機用部品などの各種の家電製品用部品用材料、あるいは洗面台、トイレ用部品などの各種のサニタリー製品用材料、その他建材等の構造用材料、車両部品、日用品、玩具、レジャー用品、雑貨などの幅広い用途の材料として好適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】多段式スラリー重合法の模式図である。

【図2】本発明のエチレン系重合体のCFC測定結果である。

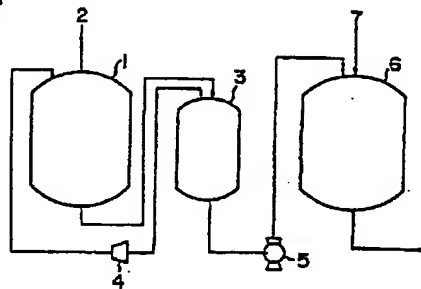
【図3】本発明のエチレン系重合体のGPC/FTIR測定結果である。

【符号の説明】

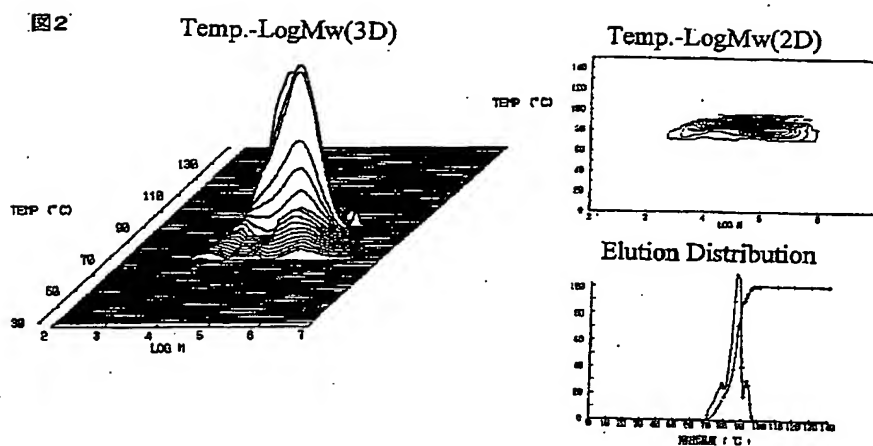
- 1 重合器
- 2 ライン
- 3 フラッシュドラム
- 4 コンプレッサー
- 5 ポンプ
- 6 二段目の重合器
- 7 ライン

【図1】

図1



【図2】



【図3】

図3

